

# Étude sur la composition du « nuoc-mam » de Côte-d'Ivoire

par R. RIVIERE

avec la collaboration technique de G. DUBROCA

## RÉSUMÉ

Quatorze échantillons de nuoc-mam préparés par le Laboratoire des Pêches de Côte-d'Ivoire, à partir de différentes espèces de poissons du Golfe de Guinée, ont été analysés. L'auteur expose les résultats obtenus en insistant plus particulièrement sur la composition des produits en acides aminés, et autres substances azotées les plus importantes au point de vue concentration (azote ammoniacal, urée, créatinine, bloc-xantho-urique).

Les méthodes d'analyse sont décrites et les résultats commentés.

Cinq espèces paraissent meilleures que les autres et les nuoc-mam qu'elles permettent d'obtenir sont de qualité équivalente à celle des meilleurs produits vietnamiens. Ce sont :

*Sardinella aurita*, *Scomber colias*, *Micropteryx chrysurus*, *Trigla grondin* et *Auxis thazard*.

Le nuoc-mam, résultat de la macération de poisson dans une solution concentrée de chlorure de sodium, est principalement une solution salée de peptides et d'acides aminés provenant de l'autolyse des protéines des poissons sous l'action de germes anaérobies et d'enzymes.

L'origine de la fabrication de ce produit, spécifiquement vietnamien, est inconnue, mais il est certain qu'il y est consommé depuis plusieurs siècles. Le nuoc-mam est, avec le riz, une nécessité pour le vietnamien pour qui il n'est pas de repas sans nuoc-mam. Il constitue, pour ces populations, une des principales sources de protéines.

Une certaine analogie de régime en Côte-d'Ivoire, caractérisé par une carence protéique et une prédominance de céréales et de farineux, a fait naître l'idée qu'il devait être possible de mettre à profit l'énorme réservoir de poissons que constitue le Golfe de Guinée. C'est ainsi

que la pêche a pris un essor important depuis quelques années, et ce développement de la pêche a eu pour conséquence d'amener sur le port d'Abidjan une quantité importante de poissons divers dont certaines espèces ne sont pas consommées par la population. De plus, la mise en conserve du thon laisse chaque année plusieurs centaines de tonnes de déchets.

Devant les volumes sans cesse croissant de produits disponibles et inutilisés, a été lancée la fabrication industrielle d'un autolysat de poissons qui, faute d'appellation originale correcte, a été dénommé « nuoc-mam » par analogie avec le condiment vietnamien, auquel il ressemble, par sa technologie et sa nature.

Parallèlement, le Laboratoire des Pêches de la Côte-d'Ivoire a entrepris, au cours de ces trois dernières années, divers essais de fabrication (1) au moyen de différentes espèces de poissons et de déchets de thon et le Laboratoire

de Nutrition de l'I. E. M. V. T. a été amené à prêter son concours à cette étude ; son rôle consistait à effectuer l'analyse chimique des autolysats provenant des différents essais, afin de disposer de données, qui, jointes aux qualités organoleptiques, permettront de déterminer la meilleure technique à utiliser et la matière première la plus apte à fournir à l'échelle industrielle un nuoc-mam de qualité répondant aux normes couramment admises.

Un certain nombre de dosages avaient déjà été réalisés à Abidjan et les analyses demandées concernaient principalement des acides aminés ; mais d'autres déterminations ont également été effectuées de façon à compléter l'étude. En outre, les éléments dosés par le Laboratoire des Pêches ont été à nouveau recherchés, les prises d'essai étant faites au même moment et dans les mêmes conditions que celles qui étaient destinées aux déterminations d'acides aminés. Il a pu être constaté, en effet, par des analyses répétées sur le même produit, après des durées de conservation variables, que ces nuoc-mam n'étaient pas des produits entièrement stabilisés, qu'ils étaient en évolution constante, et que la composition, principalement en ce qui concerne les acides aminés et les différentes formes d'azote, variait d'une analyse à l'autre, dans des proportions, certes peu importantes, mais toutefois non négligeables.

C'est donc la raison pour laquelle cette technique a été adoptée de façon à supprimer l'influence de cette évolution ainsi que des conditions extérieures et à permettre le calcul de certains rapports.

## I. — MATÉRIEL ET MÉTHODES

### A) Matériel

Au Vietnam les poissons de mer qui servent à l'industrie du nuoc-mam appartiennent en général aux familles des Clupéidés et des Carangidés, les poissons les plus estimés étant :

*Decapterus Rosselli*, Rupp ;  
*Caranx Kurra*, C. V. ;  
*Stolephorus Commersoni*, Lacep ;  
*Engraulis Commersonianus*, Lacep.

Le Golfe de Guinée ne contenant pas ces espèces, le Laboratoire des Pêches a dû néces-

sairement avoir recours aux espèces les plus communément pêchées à Abidjan.

22 essais ont été réalisés à Abidjan. Parmi ceux-ci, quelques-uns n'ont pu être menés à bon terme par suite d'incidents techniques. D'autres ne présentaient pas de caractères organoleptiques suffisamment satisfaisants. 14 échantillons ont été expédiés pour analyse.

Les échantillons correspondaient aux essais suivants :

*Essai n° 4 : Upeneus prayensis* (« Rouget ») de 17 cm environ. Mise en cuve le 17.10.66. — Soutirage le 30.12.66.

*Essai n° 5 : Ilisha africana* (« Plat-plat rasoir »), de 17 cm environ. Mise en cuve le 19.10.66. — Soutirage le 30.12.66.

*Essai n° 6 : Sardinella aurita* (« Sardine ») de 10 cm environ. Mise en cuve le 21.10.66. — Soutirage le 30.12.66.

*Essai n° 7 : Scomber colias* (« Maquereau ») de 17 cm environ. Mise en cuve le 21.10.66. — Soutirage le 30.12.66.

Ces 4 premiers essais ont été réalisés en cuves de bois à une température de macération de 38 °C pendant 70 à 74 jours.

*Essai n° 10 : Micropteryx chrysurus* (« Plat-plat médaille ») de 8 cm environ. Mise en cuve le 25.2.67. — Soutirage le 28.4.67.

*Essai n° 12 : Otoperca aurita* (« Friture ») de 16 cm environ. Mise en cuve le 25.2.67. — Soutirage le 28.4.67.

*Essai n° 16 : Scomber colias* de 20 à 25 cm. Mise en cuve le 19.8.67. — Soutirage le 19.10.67.

*Essai n° 17 : Trigla* « Grandin » de 20 à 22 cm. Mise en cuve le 22.8.67. — Soutirage le 23.10.67.

*Essai n° 18 : Sardinella aurita* de 19 cm environ. Mise en cuve le 13.9.67. — Soutirage le 13.11.67.

*Essai n° 19 : Auxis thazard* (« Cigare ») de 25 cm environ. Mise en cuve le 25.9.67. — Soutirage le 25.11.67.

*Essai n° 20 : Paracubiceps ledanoisi* (« Sardineau ») de 15 cm environ. Mise en cuve le 2.12.67. — Soutirage le 1.2.68.

*Essai n° 21 : Têtes de thon* additionnées d'environ 10 p. 100 de tubes digestifs. Mise en cuve le 27.11.67. — Soutirage le 29.1.68.

*Essai n° 22 : Déchets musculaires et cutanés de thon.* Mise en cuve le 1.12.67. — Soutirage le 1.2.68.

Tous ces essais ont été faits en cuves de tôle vitrifiée, la température de macération étant maintenue constamment à 38° pendant une durée un peu plus courte que lors de la première série (61 à 63 jours).

Deux autres nuoc-mam ont également été analysés. L'un de ceux-ci consiste en un échantillon de produit fabriqué à l'échelon industriel et commercialisé en Côte-d'Ivoire. Il est préparé principalement à partir de déchets de thon provenant de l'industrie de la conserve. Après un 1<sup>er</sup> soutirage pratiqué au bout de 2 mois environ de macération, de l'eau salée est ajoutée dans la cuve, et la macération est poursuivie pendant une dizaine de jours. Un 2<sup>e</sup> soutirage est effectué et l'opération de rinçage est répétée de façon à permettre un 3<sup>e</sup> soutirage 15 jours plus tard. Les jus obtenus par ces soutirages successifs sont mélangés au premier en proportions définies afin de fournir des nuoc-mam titrant une quantité déterminée d'azote totale par litre.

Le dernier échantillon, un nuoc-mam du commerce (Phu-Quoc de 1<sup>re</sup> qualité) fabriqué au Vietnam, a été analysé pour servir d'élément de comparaison. La technologie de ce produit, ainsi que les espèces de poissons ayant servi à sa préparation ne sont pas connues.

## B) Méthodes

Les dosages ont porté sur les éléments suivants :

— Extrait sec — Cendres totales — Chlorures — Phosphore — Calcium — Magnésium — Potassium — Sodium — Insoluble Chlorhydrique.

— Azote total — Azote ammoniacal — Azote formol — Urée — Créatinine — Bloc xanthourique.

— pH

— Acides aminés libres et acides aminés totaux après hydrolyse.

Les prises d'essai ont été faites volumétriquement, par pipettage du liquide préalablement amené à 20°C et filtré sur creuset filtrant à plaque de verre fritté de porosité 2.

Seul, le dosage de l'insoluble chlorhydrique a été réalisé sur du nuoc-mam non filtré.

Tous les dosages sont effectués en double.

### 1) Extrait sec.

Evaporation de 5 ml de nuoc-mam, dans des capsules tarées de 55 mm de diamètre, en silice translucide, placées pendant 6 heures sur un bain-marie à extrait sec — et ensuite pendant 2 heures dans une étuve à 103-105°. L'extrait est pesé après refroidissement dans un dessiccateur.

### 2) Cendres totales.

Incinération de l'extrait sec, pendant une nuit, dans un four à moufle réglé à 520° ; pesée des cendres après refroidissement dans un dessiccateur.

### 3) Cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Méthode officielle sur 5 ml de nuoc-mam non filtré.

### 4) Chlorures.

Méthode sulfocyno-argentimétrique classique de CHARPENTIER et VOLHARD, effectuée directement sur le nuoc-mam, après défécation par le ferrocyanure de zinc.

Les résultats sont exprimés en chlorure de sodium.

### 5) Phosphore.

Méthode de MISSON. Dosage colorimétrique, à 430 m $\mu$ , du complexe jaune de phosphovanadomolybdate d'ammonium formé par le phosphore et le nitrovanadomolybdate d'ammonium.

Le dosage du phosphore, comme celui des cations suivants, est effectué sur les solutions préparées à partir des cendres totales au moyen d'HCl pur et de NO<sub>3</sub>H à 10 p. 100.

### 6) Calcium.

Une partie des dosages a été effectuée par la méthode complexométrique, au moyen du Complexon III (sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétracétique) en utilisant comme indicateur, la calcéine.

A pH alcalin, en présence de calcium, la calcéine forme un complexe fluorescent. L'E. D. T. A. déplace le calcium du complexe pour former un chélate non fluorescent. Le titrage est effectué sous rayonnement ultra-violet de 254 m $\mu$  (lampe CAMAG) ; le complexon est ajouté, à la

burette, au complexe calcium-calcéine jusqu'à cessation de la fluorescence.

L'autre partie a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### 7) Potassium et sodium.

Dosage par photométrie de flamme (émission).

### 8) Magnésium.

Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### 9) Azote total.

Dosage par la méthode de KJELDAHL sur 1 ml de nuoc-mam. Minéralisation par 20 ml d'acide sulfurique concentré et environ 2 g de catalyseur composé de sulfate de potassium, sulfate de cuivre et oxyde rouge de mercure. Le distillat est recueilli dans une solution d'acide borique à 4 p. 100 et l'ammoniac est dosé par une solution titrée d'acide sulfurique en présence de colorant de Tashiro.

### 10) Azote ammoniacal.

Dosage par distillation de l'ammoniac. L'ammoniac est déplacé de 50 ml d'une dilution au 1/20<sup>e</sup> de nuoc-mam, par une solution saturée de carbonate de lithium colorée par de la phénol-phaléine, et est entraîné par un courant de vapeur d'eau. Le distillat est recueilli dans une fiole à vide (où l'on crée un léger vide pour faciliter l'entraînement) contenant une solution d'acide borique à 4 p. 100, additionnée de colorant de Tashiro. La distillation dure 30 minutes et l'ammoniac est dosé par une solution titrée d'acide sulfurique (N/10).

### 11) Azote titrable au formol.

Dosage par la méthode de SORENSEN, modifiée par EFFRONT (4). Dans une fiole jaugée de 100 ml, sont versés successivement :

— 2,5 ml de nuoc-mam (50 ml d'une dilution au 1/20<sup>e</sup>),

— 1 ml de phénol-phtaléine à 1 p. 100 dans l'alcool à 50%,

— 2 g de chlorure de Baryum,

et une quantité de solution saturée de baryte dans l'alcool méthylique jusqu'à obtenir une coloration rouge ; un excès de 5 ml est ensuite

ajouté, et la fiole est complétée avec de l'eau distillée, agitée vigoureusement, puis laissée au repos 15 minutes. Le contenu de la fiole est ensuite filtré.

25 ml de filtrat sont versés dans un bécher et de l'acide chlorhydrique N/10 est ajouté jusqu'à pH = 7, mesuré au pH mètre, puis 10 ml d'une solution de formol neutralisé.

Le bécher est agité et le titrage est effectué au moyen de soude N/10 jusqu'à pH = 9. — Soit  $n$  ml de soude utilisé. La quantité d'azote titrable au formol est égale à  $n \times 2,24$  g/l de nuoc-mam.

### 12) Urée.

2 méthodes de dosage ont été essayées :

a) *Dosage par le xanthidrol.*

b) *Dosage par l'hypobromite.*

a) La 1<sup>re</sup> méthode, essayée sur 10 ml de nuoc-mam pur, n'a donné aucun résultat. La très forte concentration en chlorure de sodium est très vraisemblablement la cause de cet échec. En effet, une défécation préalable à l'acétate basique de plomb n'a pas permis d'obtenir de résultats plus tangibles. Peut-être un passage préalable sur colonne de permutite ou d'amberlite, pour déminéraliser la solution, rendrait-il possible le dosage, mais la substance restante était insuffisante pour faire cet essai.

b) *Dosage de l'urée par l'hypobromite.*

La méthode de microdosage de l'urée dans le sang a été adaptée pour permettre l'utilisation de l'uréomètre L. G.

Cette méthode préconise une défécation par l'acide trichloracétique à 20 p. 100. Or, les nuoc-mam n'ont donné aucun précipité. La méthode suivante a ainsi été adaptée :

— Vérifier au préalable que le nuoc-mam ne précipite pas par l'acide trichloracétique.

— L'hypobromite déplaçant l'azote ammoniacal en même temps que l'azote uréique, la prise d'essai  $p$  varie, selon la quantité d'ammoniac dosée précédemment, de 0,1 ml (1 ml d'une dilution au 1/10<sup>e</sup>) pour 4 g/l d'azote ammoniacal environ, à 0,25 ml (1 ml d'une dilution au 1/4) pour 2 g/l d'azote ammoniacal.

— Placer l'échantillon dans le corps de l'uréomètre ; ajouter 1 ml de lessive de soude à 50 p. 100 et de l'eau distillée jusqu'à 2-3 cm du bord supérieur du corps de l'appareil.

— Adapter et enfoncez le piston, le robinet étant ouvert, de telle façon que le liquide remplisse complètement le tube surmontant le robinet.

— Retourner l'appareil sur une cupule contenant l'hypobromite de soude préparé au moment de l'emploi. Aspirer 2 à 3 ml de réactif ; fermer le robinet. — Attendre 30 minutes en agitant de temps en temps, et lire le volume  $v$  en ml de gaz dégagé.

Le taux d'azote uréique en

$$\text{g/l} = 1,25 \frac{v}{p} - \text{Azote ammoniacal}$$

$$\text{Urée g/l} = \text{azote uréique} \times \frac{60}{28}$$

Remarques :

Les nuoc-mam contiennent une grande quantité d'ions chlorure qui sont partiellement oxydés en chlore gazeux par l'hypobromite, d'où une source possible d'erreur par excès. En fait, des essais nous ont montré que ce dégagement de chlorure n'excédait pas 0,04 ml pour un temps de réaction de 30 minutes, et pour un volume total dégagé de l'ordre de 1 ml, soit une erreur par excès de l'ordre de 5 p. 100. La correction a été effectuée.

Cette erreur pourrait être réduite ou même supprimée par déminéralisation préalable.

— L'agitation du contenu de l'uréomètre a une grande importance. Il est préférable d'agiter de façon continue pendant les 10 premières minutes de la réaction, puis de 5 en 5 minutes jusqu'au moment de la lecture.

### 13) Acide urique et base xanthiques.

Le bloc xantha-urique a été dosé par le procédé de HAYCRAFT-DENIGÈS (3) utilisé pour déterminer les purines dans l'urine. L'addition d'une liqueur argentico-magnésienne, en milieu ammoniacal précipite complètement l'acide urique et autres bases xanthiques sous forme de complexe argentico-magnésien de composition constante. La quantité précipitée est déterminée par différence en dosant dans le filtrat l'argent en excès, par la méthode cyano-argentimétrique de DENIGÈS.

Les résultats sont exprimés en acide urique et la quantité d'azote contenue dans le complexe est calculée à partir de ces résultats par la formule :

$$N = \frac{1}{3} \times \text{acide urique}$$

### 14) Créatinine.

La créatinine donne, en solution aqueuse (3), en présence d'acide picrique et de soude, une coloration rouge bichromate intense qui permet son dosage colorimétrique. On utilise de l'acide picrique purifié par la technique de BÉNÉDICT. Dans une fiole jaugée de 100 ml, sont mesurés 1 ml de nuoc-mam, 1,5 ml de solution saturée d'acide picrique et 0,5 ml de soude à 10 p. 100. La fiole est ajustée avec de l'eau distillée après agitation et repos de 5 à 10 minutes. La densité optique est mesurée au spectrophotomètre, à 490 m $\mu$  et la concentration obtenue au moyen d'une courbe établie avec des quantités variant de 0,5 à 3 ml d'une solution étalon de créatinine à 1 p. 1.000 dans HCl N/10 traitées de la même façon.

### 15) Acides aminés.

Les dosages d'acides aminés ont été effectués par chromatographie sur colonnes de résines échangeuses d'ions au moyen de l'auto-analyseur Technicon équipé de colonnes de 75 cm  $\times$  0,6 cm — remplies de résines Chromobeads Type B.

Deux séries de chromatographies ont été exécutées sur chaque échantillon de nuoc-mam, de façon à pouvoir déterminer d'une part, les acides aminés présents à l'état libre dans les produits et d'autre part, les acides aminés totaux, c'est-à-dire la somme des acides aminés libres et de ceux qui sont encore liés entre eux sous forme de peptides non dégradés.

#### a) Acides aminés libres.

##### 1) Préparation de l'échantillon.

La prise d'essai doit contenir entre 10 et 20 mg d'azote organique. Les dosages préalables d'azote total, d'azote ammoniacal et d'azote formol nous ont permis de fixer cette prise à 0,7 ml.

La prise d'essai est versée dans une fiole jaugée de 20 ml complétée par de l'acide chlorhydrique N/10. Le contenu de la fiole est ensuite déposé au sommet d'une colonne de résine Amberlite CG 120. Lorsque la solution a pénétré dans la résine, 20 ml d'HCl N/10 sont ajoutés et la colonne est ensuite lavée avec 150 ml d'eau distillée. La résine fixe acides aminés et cations et l'eau entraîne toutes les autres substances étrangères.

Les acides aminés sont ensuite élués par 150 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 4 N.

L'éluat est évaporé à sec, dans un évaporateur rotatif, et le résidu est d'abord redissous, à 2 reprises, dans quelques ml d'eau distillée et, chaque fois, évaporé à sec, puis repris en plusieurs fois par quelques ml d'HCl N/10 de façon à en récupérer la totalité. Le ballon est rincé 2 fois avec de l'HCl N/10 et les solutions de reprises et de rinçage (dont le volume total ne doit pas dépasser 15 ml) sont filtrées sur verre fritté n° 4. Le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée de 20 ml. Le filtre est rincé et la fiole ajustée avec HCl N/10. L'échantillon est prêt à être chromatographié.

## 2) Dosage.

0,10 ml de la solution et 0,10 ml de solution de Norleucine (étalon interne) à  $2,5 \mu\text{mol/ml}$  sont déposés au haut de colonne chromatographique. L'appareil est mis en route et la séparation est terminée au bout de 5 h 30.

Le chromatogramme est intégré et le calcul des concentrations des divers acides aminés est effectué par comparaison avec un chromatogramme étalon réalisé avec une solution contenant  $2,5 \mu\text{mol/ml}$  de chaque acide aminé.

## b) Acides aminés totaux.

Pour pouvoir doser les acides aminés totaux, il faut au préalable briser toutes les liaisons —  $\text{CO}-\text{NH}$  — unissant entre eux les acides aminés au sein des peptides, ce qui est réalisé au moyen d'une hydrolyse en milieu acide.

### 1) Hydrolyse.

La prise d'essai doit contenir entre 50 et 100 mg de protéines totales, le taux de protéines totales étant déterminé par :

$$(\text{N total} - \text{N ammoniacal}) \times 6,25.$$

En prenant comme base l'échantillon le plus pauvre en protéines, nous avons fixé cette prise à 0,7 ml.

L'échantillon et 200 ml d'HCl 6 N sont transvasés dans un ballon à col rodé de 500 ml, qui est ensuite placé sous un réfrigérant à reflux. De l'azote R (très pur) barbote dans la solution pendant une demi-heure, de façon à chasser l'air, puis le ballon est plongé dans un bain d'huile thermostaté à  $130^\circ\text{C}$  et le débit d'azote

est réduit (4 à 5 bulles/seconde). L'hydrolyse commence.

Plusieurs hydrolyses sont ainsi menées pendant des durées différentes, sur des prises d'essai identiques. En effet, au bout d'une certaine durée d'hydrolyse, un certain nombre de liaisons sont rompues et une certaine proportion d'acides aminés sont libérés. Si l'on poursuit l'hydrolyse, les liaisons restantes se brisent petit à petit mais les acides aminés libérés en premier sont attaqués et une partie d'entre eux partiellement détruits.

Plusieurs essais préalables ont été nécessaires pour déterminer les durées optimales d'hydrolyse.

On effectue des hydrolyses de durée de plus en plus longue, tant que la concentration de chacun des acides aminés augmente. La diminution de la concentration de l'un ou de plusieurs d'entre eux permet de définir la *durée d'hydrolyse courte optimale* (durée de l'essai précédant celui où une diminution est observée).

De même, pour déterminer la *durée d'hydrolyse longue optimale*, les essais d'hydrolyse sont poursuivis jusqu'à ce qu'une diminution du taux de tous les acides aminés soit observée.

Ces durées optimales varient avec les produits. Pour les nuoc-mam, 3 durées d'hydrolyse ont été adoptées : 15, 24 et 30 heures mais 2, seulement, sont prises en considération pour chaque échantillon.

### 2) Préparation de l'échantillon (7).

Lorsque l'hydrolyse est terminée, le ballon est retiré du bain d'huile et laissé refroidir toujours sous barbotage d'azote. La solution est ensuite filtrée sur verre fritté de porosité n° 4 pour éliminer les humines formées, et le filtrat est évaporé sous vide, jusqu'à consistance huileuse (volume résiduel = environ 1 ml). Le résidu est repris par HCl N/10 de façon à avoir un volume total de 20 ml. Les opérations suivantes sont identiques à celles qui ont été décrites pour les acides aminés libres.

### Remarques :

1) Un volume important d'acide est utilisé, pour l'hydrolyse, de façon à supprimer les effets de la réaction de MAILLARD.

2) Ce volume de réactif rend difficilement réalisable l'hydrolyse en tube scellé. C'est pour-



quoi le procédé d'hydrolyse sous atmosphère d'azote a été choisi.

3) L'hydrolyse en milieu HCl 6 N détruit la cystine et le tryptophane. Des méthodes de dosage particulières à ces acides aminés sont décrites ci-après.

### 3) Dosage.

Les opérations de séparation sont identiques pour les A. A. libres et pour les A. A. totaux.

Pour déterminer les concentrations de chaque acide aminé, dans le cas des A. A. totaux, les pics des chromatogrammes obtenus à partir de chaque hydrolysate, sont intégrés et pour chaque A. A., le pic qui présente la plus grande surface est retenu.

### 4) Intégration des chromatogrammes.

Dans les conditions normales, la forme des pics obtenus sur les chromatogrammes est gaussienne. Il existe, d'autre part, une relation mathématique entre la surface des pics de chaque acide aminé et l'intensité de la coloration, c'est-à-dire de la densité optique, elle-même proportionnelle à la quantité d'acide aminé (7).

L'enregistreur logarithmique par points de l'auto-analyseur inscrit les densités optiques directement mesurées et l'intégration des surfaces est effectuée selon la méthode de TEMPÉ (9) fondée sur les mesures de la hauteur (0,5 à 0,7 de la hauteur totale, en D. O.) et de la largeur du pic prise à une hauteur déterminée. La hauteur est mesurée au moyen d'abaques et la largeur en comptant les points enregistrés, l'intervalle entre chaque point correspondant à un espace temps de 3 secondes.

Soit par exemple :

$$S = H (\text{en D. O.}) \times L_{0,5} (\text{en nombre de points}) \times C$$

C étant un coefficient déterminé par SPACKMANN variable avec la hauteur choisie (8).

### Cas de la méthionine.

En milieu HCl 6 N, la méthionine est partiellement oxydée en Sulfoxyde de méthionine qui est élué en tête, juste avant l'acide aspartique, la méthionine résiduelle sortant à sa place normale. Pour déterminer la teneur en méthionine de l'échantillon, il convient de tenir compte des 2 pics, en affectant le 1<sup>er</sup> d'un coefficient de correction (+ 20 p. 100) déterminé expérimentalement,

et de faire la somme des 2 résultats (7).

La cystine est dosée selon la technique de BELSUNCE et PION (2).

### c) Cystine.

La cystine étant détruite en milieu HCl 6 N, est transformée, au préalable, par oxydation performique, en acide cystéique, qui résiste à ce milieu. Après traitement de l'échantillon par le mélange oxydant (acide formique + eau oxygénée), on élimine le réactif par évaporation sous vide. Le résidu est repris par 200 ml d'HCl 6 N, et hydrolysé à 120 °C pendant 20 heures.

L'hydrolysate est filtré, évaporé sous vide et le résidu repris par 20 ml d'HCl N/10. 0,10 ml de cette solution sont déposés en haut de colonne de chromatographie.

Le pic d'acide cystéique est comparé à celui d'un chromatogramme réalisé avec une solution étalon contenant 2,5 µmol/mol d'acide cystéique et le taux de cystéine est calculé en tenant compte que :

2 moles d'acide cystéique → 1 mole de cystéine.

### d) Tryptophane.

2 techniques ont été successivement employées.

Le tryptophane des 6 premiers échantillons a été dosé par la méthode de LUNVEN (5) :

Hydrolyse à 125 °C pendant 16 heures, en tube scellé par 10 ml de soude 5 N, l'échantillon étant additionné de 40 mg d'un réducteur (chlorure stanneux). Avant de sceller le tube, le produit est dégazé et de l'azote R est introduit.

Après refroidissement, l'hydrolysate est amené à pH 4 au moyen d'HCl concentré, puis filtré et complété à un volume de 20 ml avec de l'eau distillée. Cette solution est purifiée par passage sur colonne de résine Amberlite CG 120 et le tryptophane est élué par de l'ammoniaque 4 N. L'éluat est évaporé sous vide et le résidu repris par une solution d'acide citrique à 6 p. 100 de façon à avoir un volume final de 10 ml.

0,10 ml de cette solution sont introduits en haut d'une colonne chromatographique de l'auto-analyseur et le tryptophane est élué par une solution tampon de pH 5,28.

Cette méthode a donné des résultats très inconstants et une autre technique inspirée de

la méthode de ROTH et SCHUSTER (11) a été utilisée pour les autres échantillons. Cette méthode est fondée sur le principe de la nitration du tryptophane qui donne un composé nitré jaune dont la densité optique est mesurée à 430 m $\mu$ . Mais dans les produits soumis à cette attaque, d'autres composés (la tyrosine en particulier) donnent la même réaction. Cette interférence peut être supprimée en portant le mélange (produit + réactif) au bain-marie bouillant pendant une heure — ce traitement détruisant, selon les auteurs de la méthode, le dérivé nitré de la tyrosine. D'autre part, la courbe de référence est établie avec de la caséine pure, traitée de la même façon, au lieu de tryptophane.

La technique est la suivante :

Préparer extemporainement le réactif de nitration :

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> d = 1,84 .....	80 ml
NO <sub>3</sub> H d = 1,38 .....	30 ml
Eau distillée .....	90 ml

Sur 300 mg d'échantillon, verser 40 ml de réactif et porter au B.-M. bouillant. Remuer pendant les premières minutes et laisser 1 heure. Placer ensuite la fiole une nuit au réfrigérateur.

Compléter à 50 ml et filtrer sur verre fritté de porosité 4.

Mesurer au spectrophotomètre.

Etablir une courbe de référence au moyen d'une gamme allant de 25 à 75 mg de caséine pure (0,34 à 1,02 mg de tryptophane).

Cette technique semble avoir donné satisfaction à ses auteurs, et la caséine donne des résultats reproductibles. Mais le nuoc-mam est une solution de couleur brun foncé, et cette couleur interfère avec celle de la réaction. Plusieurs tentatives pour essayer d'éliminer cette interférence ont échoué. Les résultats du dosage du tryptophane sont, par conséquent, douteux.

En conclusion, aucune des 2 méthodes utilisées pour ce dosage n'est satisfaisante et une autre technique est actuellement à l'essai.

Les résultats ont néanmoins été donnés à titre indicatif dans le tableau III, ce ne sont que des ordres de grandeur et il ne faut leur attribuer qu'une valeur toute relative.

#### 16) Acidité.

L'acidité est déterminée par la mesure du pH réalisée au pH mètre.

## II. — RÉSULTATS

L'ensemble des résultats est consigné dans les tableaux I, II et III. Certains dosages n'ont pu être effectués sur les premiers échantillons par suite de l'insuffisance de produit : c'est le cas de la créatinine et du bloc xantho-urique.

1) Dans le tableau II sont indiqués les taux d'azote des acides aminés libres et totaux. Ces taux ont été déterminés en calculant la proportion d'azote dans chaque molécule d'acides aminés et en appliquant les différents pourcentages obtenus aux quantités de chacun des acides aminés contenues dans l'échantillon analysé avant ou après hydrolyse.

2) Dans ce même tableau sont donnés les taux d'« azote-formol ». Ce dosage donne en principe (4) la somme de l'azote aminé et de l'azote ammoniacal. En effet, le formol réagit sur les acides aminés en bloquant leur fonction amine (3) et permet ainsi la titration de leur fonction acide. Cette technique donne certainement des indications valables dans une solution pure d'acides aminés. Mais les résultats obtenus n'ont qu'une faible signification dans un mélange complexe tel que le nuoc-mam ; il suffit de comparer les résultats avec les taux d'azote des acides aminés libres pour s'en rendre compte. Les acides faibles (phosphates, carbonates, acides organiques...) ajoutent leur acidité à celle des acides aminés libres et le formol libère également les fonctions acides des acides aminés terminaux des peptides, de telle sorte que les valeurs obtenues pour l'azote aminé par cette méthode (N formol — N ammoniacal) sont toujours très nettement supérieures à l'azote réel des acides aminés libres et toujours comprises entre les taux d'azote des aminés libres et totaux.

Néanmoins, l'azote formol peut fournir quelques indications, plus particulièrement sur le degré d'autolyse des protéines des poissons utilisés, et sur la forme des peptides non hydrolysés. C'est ainsi que plus le rapport :

$$\frac{N_{\text{Aminé}} - N_{\text{A.A. libres}}}{N_{\text{A.A. tot.}} - N_{\text{A.A. libres}}} \times 100$$

(où N<sub>Aminé</sub> = N<sub>Formol</sub> — N<sub>Ammoniac.</sub>)

est élevé, moins est grande la longueur des chaînes des peptides.

Les nuoc-mam ne contiennent plus de pro-



Déterminations en g/l.	n° 4	n° 5	n° 6	n° 7	n°10	n°12	n°16	n°17	n°18	n°19	n°20	n°21	n°22	Finuma	Viet-Nam
Extrait sec	436,6	415,7	426,1	403,0	482,6	415,5	428,2	426,3	432,7	448,9	410,0	416,7	443,9	469,1	409,2
Extrait sec déchloruré	164,0	138,4	150,0	130,4	220,6	135,4	147,3	146,4	148,8	192,1	150,1	138,9	172,0	222,8	140,1
Cendres totales	276,2	278,7	282,9	275,4	264,9	282,2	283,1	282,2	286,0	258,7	264,3	280,8	274,3	251,3	273,3
Insoluble chlorhydrique	0,72	1,05	1,35	0,96	1,20	1,60	1,40	0,85	1,35	0,76	1,55	1,90	1,26	1,03	0,55
Chlorures (en NaCl)	272,6	277,3	276,1	272,6	262,0	280,1	280,9	279,9	283,9	256,8	259,9	277,8	271,9	246,3	269,1
Sodium	103,7	106,5	105,6	104,0	99,0	106,5	106,6	106,5	107,8	97,8	98,7	106,5	103,5	95,0	103,0
Potassium	4,20	3,10	4,00	3,62	4,90	4,70	4,80	4,65	4,60	4,05	4,60	2,80	4,40	2,95	3,90
Magnésium	0,25	0,33	0,23	0,35	0,20	0,18	0,34	0,06	0,27	0,24	0,17	0,18	0,09	0,15	2,18
Calcium	0,26	0,26	0,40	0,32	0,32	0,40	0,25	0,17	0,20	0,18	0,06	0,14	0,06	0,10	0,30
Phosphore	0,18	0,18	0,84	0,85	0,36	0,24	1,33	0,60	1,26	1,04	1,04	0,17	0,61	0,35	traces

TABLEAU N°II

Différentes formes d'azote

Echantillons Détermination en g/l.	n° 4	n° 5	n° 6	n° 7	n°10	n°12	n°16	n° 17	n° 18	n°19	n°20	n°21	n°22	Finuma	Viet-Nam
Azote total	26,85	20,70	22,84	19,85	21,90	21,76	23,24	22,71	21,84	30,38	20,50	18,56	26,91	19,52	18,40
Azote ammoniacal	4,05	4,79	2,52	2,40	3,24	3,65	3,53	4,02	3,36	3,08	4,02	3,35	5,10	1,79	4,87
N total-N ammoniacal	22,80	15,91	20,32	17,45	18,66	18,11	19,71	18,69	18,48	27,30	16,48	15,22	21,81	17,73	13,53
(N total-N ammoniacal)x6,25	142,50	99,40	127,00	109,05	116,60	113,20	123,20	116,80	115,5	170,60	103,00	95,10	136,30	110,80	84,55
Azote formol	15,95	12,73	14,76	12,15	12,40	13,19	14,67	14,56	13,67	18,59	14,07	13,18	15,60	12,65	14,00
N formol - N ammoniacal	11,90	7,94	12,24	9,75	9,16	9,54	11,14	10,54	10,31	15,51	10,05	9,83	10,50	10,86	9,13
N des acides aminés libres	9,88	6,10	7,63	7,73	7,58	5,43	9,76	5,80	6,69	10,96	5,75	9,48	7,39	5,12	5,12
N des acides aminés totaux	17,31	11,42	15,41	13,34	13,90	13,58	15,33	15,95	14,53	21,93	11,97	10,86	15,96	12,83	10,24
N uréique	1,20	1,10	1,80	1,18	1,90	1,85	1,20	1,60	1,66	2,55	2,38	2,60	4,05	3,18	0,60
N créatinique	-	-	-	-	-	-	0,54	0,48	0,59	0,59	0,45	0,28	0,22	0,51	0,16
N du bloc xantho-urique	-	-	-	-	-	-	1,34	1,10	1,12	1,62	1,09	0,98	1,20	0,94	1,84
N indosé	4,29	3,39	3,11	2,93	2,86	2,68	1,30	1,56	0,58	0,61	0,59	0,50	0,38	0,27	0,69
100xN formol/N total	59,40	61,5	64,6	61,2	56,6	60,6	63,1	64,1	62,6	61,2	68,6	71,0	58,0	64,8	76,09
100xN ammoniacal/N formol	25,4	37,6	15,0	19,8	26,1	27,7	24,1	27,6	24,6	16,6	28,6	25,4	32,7	14,2	34,79
$\frac{N_A - N_{AAL}}{N_{AAT} - N_{AAL}} \times 100$	27,19	34,59	59,25	36,01	25,61	50,43	43,45	58,16	46,17	41,48	70,74	25,36	36,29	74,75	78,32

TABLEAU N° III

Acides aminés

Echantillons	Oeuf	n° 4			n° 5			n° 6			n° 7			n° 10			n° 12			n° 16		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Acides aminés																						
Ac. aspartique		3,59	13,22		3,39	10,41		3,50	11,49		3,31	9,46		3,16	10,49		2,17	9,36		4,66	10,47	
Thréonine <sup>+</sup>	4,9	3,58	5,08	3,56	2,23	3,78	3,80	3,10	5,72	4,50	2,62	4,62	4,24	2,86	4,89	4,19	1,76	3,91	3,45	4,47	5,18	4,20
Sérine		2,30	3,87		1,48	3,13		2,57	5,16		2,37	3,87		2,06	4,35		1,23	3,26		3,66	4,78	
Ac. glutamique		11,46	20,19		6,50	15,32		5,96	23,26		5,18	14,53		5,32	17,35		5,21	16,14		7,52	16,44	
Proline		6,37	18,20		5,11	9,55		8,11	8,40		4,06	9,97		6,14	9,17		4,58	12,03		8,65	13,28	
Glycine		3,80	10,71		1,93	6,09		2,72	8,34		2,79	6,82		2,03	8,43		1,89	9,89		3,15	8,16	
Alanine		7,57	11,31		5,18	8,01		4,89	8,42		6,52	7,37		5,23	8,60		4,45	9,16		6,40	9,02	
Valine <sup>+</sup>	7,3	5,58	5,86	4,11	3,52	4,70	4,73	4,15	6,68	5,26	5,43	5,80	5,32	3,17	5,05	4,33	2,52	4,68	4,14	5,01	5,89	4,78
Cystine		0,40	0,65		0,19	0,53		0,09	0,23		0,08	0,42		0,12	0,43		0,10	0,41		0,22	1,95	
Méthionine <sup>+</sup>	4,1	3,18	3,18	2,23	2,14	2,47	2,48	2,31	3,48	2,74	2,62	2,74	2,51	1,16	2,86	2,45	1,93	2,90	2,56	2,53	2,77	2,25
Isolucurine <sup>+</sup>	8,0	5,90	6,53	4,58	4,16	5,77	5,80	4,89	7,41	5,83	5,20	6,59	6,04	5,59	6,78	5,81	3,26	6,12	5,41	5,91	7,09	5,75
Leucine <sup>+</sup>	9,2	5,62	6,52	4,58	5,05	6,18	6,22	4,70	6,27	4,94	6,42	6,82	6,25	6,51	6,58	5,64	4,55	6,75	5,96	5,85	6,13	4,98
Tyrosine		0,78	0,83		0,56	0,98		0,10	0,58		0,43	0,91		0,35	0,84		0,18	0,84		0,12	0,64	
Phénylalanine <sup>+</sup>	6,3	2,86	3,42	2,40	2,10	2,33	2,34	1,02	3,62	2,85	2,18	2,72	2,49	1,90	3,15	2,70	1,04	2,60	2,30	2,63	2,70	2,20
Lysine <sup>+</sup>	7,2	8,20	12,61	8,85	4,87	6,35	6,39	5,08	9,12	7,18	4,74	7,45	6,83	6,64	8,25	7,08	3,80	8,25	7,29	5,92	8,22	6,67
Histidine		1,67	2,13		0,16	0,45		2,00	4,56		2,35	4,58		1,52	2,21		0,88	2,09		3,28	5,36	
Arginine		0,15	0,71		0,12	0,58		0,11	0,39		0,16	0,61		0,21	0,81		traces	0,12		0,08	0,30	
Ornithine		1,82	3,27		0,18	1,60		1,42	2,53		0,77	2,48		2,10	2,70		1,56	2,64		2,39	3,18	
Tryptophane <sup>+</sup>	1,3	-	0,91	0,64	-	1,06	1,07	-	0,85	0,67	-	0,81	0,74	-	1,77	1,52	-	1,06	0,94	-	1,06	0,86
Totaux		74,83	129,20	90,67	48,87	89,29	89,83	56,72	116,51	91,74	57,23	98,57	90,39	56,07	104,72	89,82	41,11	102,21	90,30	72,37	112,62	91,42
100x A.A.L./A.A.T.			57,9			54,7			48,7			58,1			53,5			40,2			64,3	
I.A.A.E.			57,46			66,96			66,92			67,33			69,88			64,20			63,26	
A.A. limitant et p. 100 de déficit			Phénylalanine 61,9			Phénylalanine 62,9			Phénylalanine 54,8			Phénylalanine 60,5			Phénylalanine 57,1			Phénylalanine 63,5			Phénylalanine 65,1	
A.A. > oeuf			lysine			-			-			-			tryptophane			lysine			-	

1. Acides aminés libres (A.A.L.) en g/litre ; 2. Acides aminés totaux (A.A.T.) en g/litre ; 3. A.A.T. pour N = 16 g. ;

<sup>+</sup> Acides aminés essentiels pour l'homme.

TABLEAU N°III (suite)

Acides aminés

Echantillons	Oeuf	n° 17			n° 18			n° 19			n° 20			n° 21			n° 22			Finima			Viet-Nam		
		I	2	3	I	2	3	I	2	3	I	2	3	I	2	3	I	2	3	I	2	3	I	2	3
Acides aminés																									
Ac. aspartique		3,05	9,78		3,36	9,87		5,73	13,08		2,96	8,30		6,94	6,19		3,98	10,09		3,17	8,20		3,04	6,41	
Thréonine <sup>+</sup>	4,9	2,49	4,16	3,56	2,21	4,41	3,82	5,23	9,15	5,36	2,06	3,72	3,61	3,39	3,59	3,78	2,30	4,29	3,15	1,82	3,67	3,31	1,28	2,27	2,68
Sérine		2,00	3,80		2,32	3,94		3,73	6,60		1,81	3,26		2,94	3,04		1,58	3,34		1,13	2,52		0,67	1,37	
Ac. glutamique		5,27	16,21		5,00	14,83		9,42	24,10		4,71	13,86		9,24	9,87		5,70	18,05		4,31	15,09		5,05	13,08	
Proline		5,06	10,45		4,85	8,57		5,04	17,51		2,44	4,95		6,02	8,83		3,96	10,08		1,68	6,74		2,35	6,06	
Glycine		2,98	19,36		1,55	7,33		3,85	13,01		1,69	6,83		9,04	9,66		3,18	12,10		2,21	9,19		2,20	5,43	
Alanine		4,76	9,49		3,30	8,24		8,50	13,26		4,15	7,34		6,47	7,20		6,32	11,03		4,44	8,54		3,78	5,97	
Valine <sup>+</sup>	7,3	3,58	5,16	4,42	3,81	6,09	5,27	6,65	8,82	5,17	3,23	5,52	5,36	3,65	3,91	4,11	2,84	6,22	4,56	3,01	5,67	5,12	2,90	4,96	5,87
Cystine		0,14	0,54		0,16	0,40		0,32	0,76		0,06	0,46		0,05	0,25		0,22	0,49		0,05	0,41		0,27	1,17	
Méthionine <sup>+</sup>	4,1	1,41	3,05	2,61	2,18	2,89	2,50	2,86	3,33	1,95	1,60	2,16	2,10	1,92	2,08	2,19	2,60	3,34	2,45	1,62	2,51	2,27	1,28	2,09	2,47
Isoleucine <sup>+</sup>	8,0	3,07	8,46	7,24	4,39	6,52	5,65	4,55	8,16	4,78	4,07	6,46	6,27	4,27	4,77	5,02	4,92	6,80	4,99	3,83	6,98	6,30	3,62	5,10	6,13
Leucine <sup>+</sup>	9,2	4,72	7,13	6,10	4,70	6,90	5,97	5,38	6,33	3,71	4,60	6,30	6,12	5,08	5,31	5,59	4,27	6,34	4,65	3,66	6,28	5,67	3,43	4,90	5,79
Tyrosine		0,22	0,78		0,14	1,02		0,24	4,23		0,23	0,37		0,48	0,60		0,68	2,02		0,67	1,67		0,11	0,53	
Phénylalanine <sup>+</sup>	6,3	0,82	3,35	2,87	1,52	2,67	2,31	1,82	5,13	3,01	1,62	1,98	1,92	2,04	2,20	2,31	1,54	2,23	1,64	1,14	2,45	2,21	1,43	2,11	2,50
Lysine <sup>+</sup>	7,2	3,55	7,01	6,00	4,92	8,77	7,60	7,23	10,97	6,40	3,99	7,37	7,16	4,32	5,27	5,54	2,76	17,27	7,53	3,66	8,67	7,82	4,23	7,09	8,38
Histidine		0,47	1,48		3,21	5,37		5,68	9,05		1,71	3,53		2,20	2,65		1,20	3,14		1,05	2,59		0,52	1,00	
Arginine		0,15	0,71		0,10	0,41		0,12	0,58		0,15	0,68		0,14	0,56		0,32	0,52		0,26	0,74		0,54	0,84	
Ornithine		0,52	3,31		1,24	5,51		1,82	4,77		1,63	3,47		1,99	2,04		2,12	5,05		0,87	2,19		1,43	4,01	
Tryptophane <sup>+</sup>	1,3	-	1,28	1,10	-	0,76	0,66	-	0,98	0,57	-	0,63	0,61	-	0,62	0,65	-	0,84	0,62	-	0,79	0,71	-	1,63	1,93
Totaux		44,26	105,61	90,42	48,96	104,50	90,48	78,17	159,77	93,65	42,71	87,19	84,65	69,14	80,70	84,86	53,71	116,24	85,28	38,58	94,90	85,65	37,93	76,55	90,53
100x A.A.L./A.A.T.			41,9			46,9			48,9			49,0			85,7			46,2			40,7			49,5	
I.A.A.E.			69,42			64,31			59,21			61,53			57,81			55,80			62,87			68,74	
A.A. limitant et p. 100 de déficit		Phénylalanine 54,40			Phénylalanine 63,3			Leucine 59,7			Phénylalanine 69,5			Phénylalanine 63,3			Phénylalanine 74,0			Phénylalanine 64,9			Phénylalanine 67,3		
A.A. > oucf		-			lysine			thréonine			-			-			lysine			lysine			lysine		

1. Acides aminés libres (A.A.L.) en g/litre ; 2. Acides aminés totaux (A.A.T.) en g/litre ; 3. A.A.T. pour N = 16 g.

<sup>+</sup> Acides aminés essentiels pour l'homme.

téines car les agents de précipitation habituels (acide trichloracétique, sels de métaux lourds) n'ont jamais provoqué le moindre louche. Mais l'hydrolyse est plus ou moins poussée, en partie jusqu'au stade acides aminés, le reste se trouvant sous forme de peptides plus ou moins longs. Un rapport élevé indique la présence exclusive de peptides courts : di ou tripeptides.

3) Les tableaux II donnent également les différents taux d'azote non protéique déterminés, l'azote indosé obtenu par différences et enfin les rapports Azote formol/Azote total et Azote ammoniacal/Azote formol qui fournissent des indications sur la qualité des produits.

4) Les tableaux III donnent les résultats de l'analyse chromatographique des nuoc-mam. Pour chaque échantillon, la première colonne contient les taux des acides aminés libres, la deuxième colonne, ceux des acides aminés totaux déterminés sur hydrolysats, et la troisième, les taux d'acides aminés essentiels (repérés par un astérisque) dans les produits hydrolysés, calculés pour 100 g de protéine (16 g d'azote organique  $\times 6,25$ ). Cette troisième colonne a été ajoutée pour permettre de comparer la composition en acides aminés des nuoc-mam à celle de l'œuf (indiqué en début de tableau) et de calculer l'« Indice d'Acides Aminés Essentiels » (I. A. A. E.) ou indice d'Oser, qui fournit quelques précisions sur la valeur biologique.

Le calcul de cet indice permet également de définir l'acide aminé limitant et son pourcentage de déficit et, d'autre part, le pouvoir de complémentation des produits grâce aux acides aminés indispensables à l'homme dont le rapport de concentration, par rapport à l'œuf, est supérieur à 100.

5) En bas des colonnes 3, est indiquée la quantité totale d'acides aminés calculée pour 16 g d'azote organique  $\times 6,25$ , à partir de la somme des acides aminés totaux. Ces résultats, toujours nettement inférieurs à 100 montrent que le coefficient 6,25, à appliquer à l'azote total, ou même simplement à l'azote organique est trop élevé pour les nuoc-mam et fournit des taux de « protéines » bien supérieurs à la réalité. Ces produits contiennent en effet des corps azotés organiques non protéiques en quantité non négligeable, et ce serait une erreur de ne pas en tenir compte pour la détermination des teneurs en

protéines vraies. Le coefficient de conversion réel varie de 5,3 à 5,85 et le coefficient moyen est de 5,6, confirmé par les faibles valeurs d'azote indosé ; une valeur du même ordre (5,7) avait été trouvée lors de l'étude sur la composition de farines de poisson (résultats non publiés).

D'autre part, la proportion moyenne d'azote contenue dans les protéines (ou dans les acides aminés totaux issus de ces protéines) est de l'ordre de 13,5 p. 100 (le coefficient de conversion à partir de l'azote protéique varie de 7,15 à 7,85 — moyenne 7,45).

6) Un fait doit être signalé en ce qui concerne les acides aminés. Les nuoc-mam contiennent, en concentrations variables selon les produits, tous les acides aminés constitutifs des protéines animales, mais parmi ceux-ci, l'arginine n'est toujours retrouvée qu'en très faible quantité. Ceci est dû à la présence d'arginase qui scinde cet acide aminé en urée et ornithine que l'on décèle invariablement à des taux appréciables.

### III. — COMMENTAIRES

Les échantillons de nuoc-mam analysés ont des compositions essentiellement variables, tant du point de vue des constituants majeurs (extrait sec, cendres, chlorures, azote total et autres formes d'azote) que de celui des minéraux et des acides aminés. Cela tient essentiellement à la nature et à la composition des matières premières utilisées.

Mais le nuoc-mam est avant tout un condiment et un complément azoté destiné à accompagner des régimes composés principalement de céréales ou de farineux ; c'est donc sous cet angle qu'ils seront considérés.

Selon une réglementation parue au Vietnam, en 1943, tous les échantillons analysés peuvent être classés dans la qualité « extra » — (Arrêté du 17.11.43) (6) — car tous contiennent plus de 18 g d'azote total par litre. En réalité, les produits expérimentaux (nos 4 à 22) sont des « nuoc-nhut » c'est-à-dire des premiers soutirages des cuves de macération « dont la fraction liquide ne comprend exclusivement que l'eau de constitution des poissons ».

Le « nuoc-mam » ne désigne que les « produits obtenus par dilution du nuoc-nhut ou par l'épuisement des cuves à l'eau salée » c'est-à-dire le mélange de deux ou plusieurs souti-

rages. Seul, l'échantillon commercialisé en Côte-d'Ivoire répond à cette définition.

Les échantillons sont donc tous des nuoc-nhut de qualité extra et la plupart d'entre eux, qui titrent plus de 20 g d'azote total, pourraient donner des nuoc-mam de même qualité, équivalents en cela à l'échantillon du Vietnam.

Les autres conditions, pour répondre à la qualification de nuoc-nhut, sont également respectées par tous les échantillons, à savoir :

Taux d'azote formol :

compris entre 50 et 77 p. 100 de l'azote total ;

Taux d'azote ammoniacal :

inférieur à 50 p. 100 de l'azote formol.

Le rapport entre acides aminés libres et acides aminés totaux est généralement assez faible (inférieur à 60 p. 100 pour 12 échantillons sur 14, et parmi ceux-ci 8 ont un rapport inférieur à 50 p. 100) mais toutefois du même ordre de grandeur que l'échantillon vietnamien.

Cette protéolyse incomplète semble donc être la règle quelle que soit la technique de fabrication utilisée. Elle ne paraît pas, en particulier, liée à la durée de macération, car une macération longue (5 à 12 mois) comme elle est généralement pratiquée au Vietnam, ne donne pas de rapports plus élevés que les macérations courtes (2 mois environ) utilisées dans les essais étudiés.

En ce qui concerne les acides aminés, leurs concentrations (calculées sur la base de 16 g d'azote organique) sont, dans la plupart des échantillons, presque toujours inférieures à celles de l'œuf. Ce fait est particulièrement net pour les acides aminés indispensables et dans la majorité des cas (14 échantillons) c'est la phénylalanine qui présente le rapport le plus faible et constitue par conséquent l'acide aminé limitant ; son pourcentage de déficit par rapport à l'œuf varie de 54,4 à 74 p. 100.

Ce déficit assez important a pour conséquence un abaissement notable des indices d'A. A. E., qui sont en corrélation plus ou moins étroite avec la valeur biologique ; conséquence toutefois de faible importance étant donné le mode d'utilisation du nuoc-mam. Les céréales et les farineux que ce produit assaisonne sont en effet le plus souvent riches en phénylalanine, et c'est plutôt la valeur biologique des protéines végétales ainsi supplémentées qu'il faut envisager en considérant les nuoc-mam sous l'angle

de l'apport d'acides aminés essentiels déficients chez les céréales. Or, tous les nuoc-mam sont particulièrement riches en lysine, facteur limitant de la plupart des protéines de céréales et de tubercules. Ce sont, par conséquent, des produits de complémentation très intéressants, permettant de rétablir l'équilibre aminé de régimes essentiellement glucidiques.

L'I. A. A. E. des nuoc-mam pris isolément présente néanmoins un certain intérêt. Il peut permettre en particulier un classement approximatif des produits selon leur valeur biologique. Sur les 14 nuoc-mam ivoiriens, 4 ont un indice inférieur à 60, 5 autres un indice compris entre 60 et 65 et pour 5 échantillons seulement, l'indice est supérieur à 66 et proche de celui du produit vietnamien.

Cette hiérarchie ne correspond malheureusement pas au classement auquel peuvent donner lieu les caractères organoleptiques, car si parmi les nuoc-mam dont l'indice est supérieur à 66, 4 sont qualifiés de « très bons », le 5<sup>e</sup> est « déplorable » (1). En revanche, le seul produit analysé qui mérite l'étiquette de « parfait », n° 19 *Auxis thazard*, n'a qu'un indice de 59, mais il faut remarquer qu'il est un de ceux qui contiennent le moins d'azote ammoniacal et dont le rapport N ammoniacal/N formol est le plus faible, et celui qui a le taux d'azote total le plus élevé.

En conclusion, l'I. A. A. E. ne peut, seul, être déterminant pour le classement des produits et le choix des espèces de poissons à utiliser préférentiellement. Toutes les autres données analytiques, associées aux caractères organoleptiques doivent être considérées.

Envisagées sous ces différents points de vue, cinq espèces paraissent supérieures aux autres et fournissent des nuoc-mam de qualité équivalente à celle des meilleurs produits vietnamiens sans qu'il soit possible d'accorder la préférence à l'un plutôt qu'à l'autre, les uns et les autres présentant des qualités et des défauts.

Ce sont les nos	6 et 18	<i>Sardinella aurita</i>
	7 et 16	<i>Scomber colias</i>
	10	<i>Micropteryx chrysurus</i>
	17	<i>Trigla grandin</i>
	19	<i>Auxis thazard</i>

Le choix sera guidé par les possibilités de la pêche et les disponibilités du marché.

## SUMMARY

## Study on Nuoc-Mam composition of Ivory Coast

Fourteen samples of nuoc-mam prepared by the Fishery Laboratory of Ivory Coast, from various species of Guinea Gulf fishes, are analysed. The results are exposed by the author insisting particularly on the composition of products in amino acids, and other most important nitrogen substances from point of view of concentration (ammoniacal nitrogen, urea, creatinine).

The analysis methods are described and the results commented.

Five species seem be better than the others and their nuoc-mam have a quality equivalent to that of better vietnam products. These are :

*Sardinella aurita*, *Scomber colias*, *Micropterix chrysurus*, *Trigla grondin* and *Auxis thazard*.

## RESUMEN

## Estudio sobre la composición del nuoc-mam de Costa de Marfil

Se analizaron catorce muestras de nuoc-mam preparadas por el Laboratorio de las pescas de Costa de Marfil a partir de varias especies de pescados del golfo de Guinea. El autor expone los resultados obtenidos con insistir más particularmente sobre la composición de los productos con ácidos aminados y otras sustancias nitrógenadas las más importantes desde el punto de vista concentración (nitrogeno amoniacal, urea, creatinina, bloque xanto-úrico).

Se describen los metodos de analisis y se comentan los resultados. Cinco especies parecen mejores que las otras. Los nuoc-mam obtenidos a partir de las dichas tienen una cualidad equivalente a la de los mejores productos de Viet-Nam. Son :

*Sardinella aurita*, *Scomber colias*, *Micropteryx chrysurus*, *Trigla grondin* et *Auxis thazard*.

## BIBLIOGRAPHIE

1. ALDRIN (J. F.), BRIAND (Y.) et VERGER (B.). — Etude sur les nuoc-mam de poissons de mer en Côte-d'Ivoire, *Rev. I. E. M. V. T.*, 1969, 2.
2. BELSUNCE (C. de) et PION (R.). — Dosage de la cystine dans les aliments. *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 1963, 2, 191-199.
3. FLEURY (P.). — Fiches techniques de Chimie Biologique. Libr. Vega. Paris.
4. GUILLERM (J.). — Le nuoc-mam et l'industrie saumurière en Indochine. *Arch. Inst. Past. Indoch.*, 1928, 7, 21-60.
5. LUNVEN (P.). — Considérations sur le dosage du tryptophane dans les aliments végétaux. *Qual. Plant. Mater. veg.*, 1963, 10, 276-291.
6. NGO-BA-THANH. — Un condiment azoté : « Le nuoc-mam ». Thèse Doct. Vét. Lyon, 1953.
7. SCHRAM (E.) et Coll. — Application de la chromatographie sur échangeurs d'ions à l'étude de la composition des aliments en Acides aminés. *Anal. Chim. Acta.*, 1953, 9, 149-162.
8. SPACKMANN (D. H.), MOORE (S.) et STEIN (W. H.). — *Anal. Chem.*, 1958, 30, 1185-1206.
9. TEMPE (J.). — Analyse des acides aminés par chromatographie. Considérations générales sur l'intégration des pics. Une méthode rapide d'intégration manuelle. *J. Chromat.*, 1966, 24, 169-174.
10. TOURY (J.), LUVEN (P.), GIORGI (R.) et RAOULT (A.). — Etude d'un nuoc-mam de fabrication locale (Dakar). *Chromatographie des acides aminés. Ann. Nut. et Alim.*, 1958, 2, 127-131.
11. WERWACK (W.). — Application de la méthode de Roth-Schuster au dosage du tryptophane. *Agricultura*, 1960, 4, 707-716.